

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01J 27/26, 31/06, C08G 65/10	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/46042 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. September 1999 (16.09.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/01203 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Februar 1999 (25.02.99) (30) Prioritätsdaten: 198 10 269.0 10. März 1998 (10.03.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOFMANN, Jörg [DE/DE]; Oldenburger Weg 10, D-47829 Krefeld (DE). OOMS, Pieter [NL/DE]; Doerperhofstrasse 16, D-47800 Krefeld (DE). GUPTA, Pramod [DE/DE]; Langemarckstrasse 27, D-50181 Bedburg (DE). SCHÄFER, Walter [DE/DE]; In den Weiden 25, D-42799 Leichlingen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: IMPROVED DOUBLE METAL CYANIDE CATALYSTS FOR PRODUCING POLYETHER POLYOLS (54) Bezeichnung: VERBESSERTE DOPPELMETALLCYANID-KATALYSATOREN FÜR DIE HERSTELLUNG VON POLYETHER-POLYOLEN (57) Abstract <p>The invention relates to novel, improved double metal cyanide(DMC)-catalysts for producing polyether polyols by polyaddition of alkene oxides on active initiator compounds comprising hydrogen atoms. According to the invention, the catalyst contains a double metal cyanide compound, an organic complex ligand and 5 to 80 wt. %, with regard to the quantity of the catalyst, of an ethylene oxide-polyether with a numerical average molecular weight greater than 500. The novel, improved catalysts exhibit a considerably increased activity for the production of polyether polyol.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft neue, verbesserte Doppelmetallcyanid(DMC)-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen, wobei der Katalysator eine Doppelmetallcyanid-Verbindung, einen organischen Komplexliganden und 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Katalysators, eines Ethylenoxid-Polyethers mit zahlenmittlerem Molekulargewicht größer als 500 enthält. Die neuen, verbesserten Katalysatoren besitzen für die Polyetherpolyol-Herstellung stark erhöhte Aktivität.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verbesserte Doppelmetallcyanid-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen

5 Die Erfindung betrifft neue, verbesserte Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.

10 Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren für die Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen sind bekannt (siehe beispielsweise US 3 404 109, US 3 829 505, US 3 941 849 und US 5 158 922). Der Einsatz dieser DMC-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen bewirkt insbesondere eine Reduzierung des Anteils an monofunktionellen Polyethern mit endständigen Doppelbindungen, sogenannten Monoolen, im Vergleich zu der
15 konventionellen Herstellung von Polyetherpolyolen mittels Alkali-Katalysatoren, wie Alkalihydroxiden. Die so erhaltenen Polyetherpolyole können zu hochwertigen Polyurethanen (z.B. Elastomere, Schäume, Beschichtungen) verarbeitet werden. DMC-Katalysatoren werden gewöhnlich erhalten, indem man eine wässrige Lösung eines Metallsalzes mit der wässrigen Lösung eines Metallcyanidsalzes in Gegenwart eines
20 niedermolekularen organischen Komplexliganden, z.B. eines Ethers, umsetzt. In einer typischen Katalysatorpräparation werden beispielsweise wässrige Lösungen von Zinkchlorid (im Überschuß) und Kaliumhexacyanocobaltat gemischt und anschließend Dimethoxyethan (Glyme) zur gebildeten Suspension gegeben. Nach Filtration und Waschen des Katalysators mit wässriger Glyme-Lösung wird ein
25 aktiver Katalysator der allgemeinen Formel



erhalten (siehe z.B. EP 700 949).

30

Aus US 5 482 908, US 5 536 883 und EP 700 949 sind verbesserte DMC-Katalysatoren bekannt, die neben der Doppelmetallcyanidverbindung und dem organischen Komplexliganden zusätzlich einen Polyether mit zahlenmittlerem Molekulargewicht größer als 500 enthalten. Die verbesserten DMC-Katalysatoren besitzen außerordentlich hohe Aktivität und ermöglichen die Herstellung von Polyetherpolyolen bei sehr geringen Katalysatoreinsätzen (25 ppm; siehe Beispiel 8 in EP 700 949). Die in US 5 482 908, US 5 536 883 und EP 700 949 beschriebenen hochaktiven DMC-Katalysatorformulierungen enthalten als Polyether bevorzugt Polyetherpolyole mit Hydroxy-Funktionalitäten von 2 bis 8. Nützliche Polyetherpolyole für den Einsatz in den verbesserten DMC-Katalysatoren sind Poly(oxypropylen)polyole, EO-getippte Poly(oxypropylen)polyole, gemischte EO/PO-Polyole, Butylenoxid-Polymere, Butylenoxid-Copolymere mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Poly(tetramethylenether)glykole. Besonders bevorzugt sind Poly(oxypropylen)polyole (siehe Seite 4, Zeilen 8 - 12 in EP 700 949, Spalte 4, Zeilen 26 -34 in US 5 482 908 und Spalte 4, Zeilen 32 - 40 in US 5 536 883). Dagegen werden Polyethylenglykole, d.h. reine Ethylenoxid-Polyetherpolyole als allgemein nicht nützlich zur Herstellung der verbesserten, hochaktiven DMC-Katalysatoren bezeichnet (siehe Seite 4, Zeilen 10 - 11 in EP 700 949, Spalte 4, Zeilen 31 - 32 in US 5 482 908 und Spalte 4, Zeilen 37 - 38 in US 5 536 883).

20

Aus US 5 627 120 und WO 97/40086 sind weitere hochaktive DMC-Katalysatoren bekannt, die neben der Doppelmetallcyanidverbindung und dem organischen Komplexliganden einen Polyether mit zahlenmittlerem Molekulargewicht kleiner als 500 enthalten. Interessanterweise werden zur Herstellung der in US 5 627 120 und WO 97/40086 beschriebenen DMC-Katalysatoren besonders bevorzugt auch Polyethylenglykole mit zahlenmittlerem Molekulargewicht kleiner als 500 eingesetzt (siehe Spalte 3, Zeilen 57-60 in US 5 627 120 und Seite 7, Zeilen 8-10 in WO 97/40086).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, weiter verbesserte DMC-Katalysatoren für die Polyaddition von Alkylenoxiden an entsprechende Starterverbindungen zur Verfügung zu stellen, die eine im Hinblick auf die bislang bekannten

Katalysatortypen deutlich erhöhte Katalysatoraktivität aufweisen. Idealerweise kann durch die erhöhte Aktivität der Katalysator dann in so geringen Konzentrationen (15 ppm oder weniger) eingesetzt werden, daß eine ansonsten aufwendige Katalysatorabtrennung nicht mehr notwendig ist, und das Produkt direkt für Polyurethan-
5 Anwendungen verwendet werden kann.

Überraschend wurde jetzt gefunden, daß DMC-Katalysatoren, die eine Doppelmetallcyanid-Verbindung, einen organischen Komplexliganden und 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Katalysators, eines Ethylenoxid-Polyethers mit zahlen-
10 mittlerem Molekulargewicht größer als 500 enthalten, stark erhöhte Aktivität für die Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen besitzen und die Polyetherpolyol-Herstellung deshalb bei sehr geringen Katalysatorkonzentrationen (15 ppm oder weniger) ermöglichen.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher neue, verbesserte Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren, enthaltend

- a) eine Doppelmetallcyanid-Verbindung sowie
- 20 b) einen organischen Komplexliganden,

die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators, eines Ethylenoxid-Polyethers mit zahlenmittlerem Molekulargewicht größer als 500 enthalten.

25

In den erfindungsgemäßen Katalysatoren können gegebenenfalls noch 1 bis 10 Gew.-% Wasser und/oder 5 bis 25 Gew.-% wasserlösliches Metallsalz aus der Herstellung der Doppelmetallcyanid-Verbindung enthalten sein.

Die für die erfindungsgemäßen Katalysatoren geeigneten Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) sind die Reaktionsprodukte eines wasserlöslichen Metallsalzes und eines wasserlöslichen Metallcyanidsalzes.

- 5 Das wasserlösliche Metallsalz besitzt bevorzugt die allgemeine Formel $M(X)_n$, wobei M ausgewählt wird aus den Metallen Zn (II), Fe (II), Ni (II), Mn (II), Co (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Mo (IV), Mo (VI), Al (III), V (V), V (IV), Sr (II), W (IV), W (VI), Cu (II) und Cr (III). Besonders bevorzugt sind Zn (II), Fe (II), Co (II) und Ni (II). X ist ein Anion, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Der Wert für n ist 1, 2 oder 3.

Beispiele geeigneter Metallsalze sind Zinkchlorid, Zinkbromid, Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinknitrat, Eisen(II)sulfat, Eisen(II)bromid, Eisen(II)-chlorid, Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)thiocyanat, Nickel(II)chlorid und Nickel(II)nitrat. Es können auch Mischungen verschiedener Metallsalze eingesetzt werden.

Das wasserlösliche Metallcyanidsalz besitzt bevorzugt die allgemeine Formel $(Y)_a M'(CN)_b (A)_c$, wobei M' ausgewählt wird aus den Metallen Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) und V(V). Besonders bevorzugt wird M' ausgewählt aus den Metallen Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) und Ni(II). Das wasserlösliche Metallcyanidsalz kann eines oder mehrere dieser Metalle enthalten. Y ist ein Alkalimetallion oder ein Erdalkalimetallion. A ist ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Sowohl a, als auch b sind ganzzahlig (≥ 1), wobei die Werte für a, b und c so gewählt sind, daß die Elektroneutralität des Metallcyanidsalzes gewährleistet ist; c besitzt bevorzugt den Wert 0. Beispiele geeigneter wasserlöslicher Metallcyanidsalze sind Kaliumhexacyanocobaltat(III), Kaliumhexacyanoferrat(II), Kaliumhexacyanoferrat(III), Calciumhexacyanocobaltat(III) und Lithiumhexacyanocobaltat(III).

Beispiele geeigneter Doppelmetallcyanid-Verbindungen a), die in den erfindungsgemäßen Katalysatoren verwendet werden können, sind Zinkhexacyanocobaltat(III), Zinkhexacyanoferrat(II), Zinkhexacyanoferrat(III), Nickel(II)hexacyanoferrat(II) und Cobalt(II)hexacyanocobaltat(III). Weitere Beispiele geeigneter Doppelmetallcyanid-Verbindungen sind z.B. US 5 158 922 (Spalte 8, Zeilen 29 - 66) zu entnehmen. Bevorzugt verwendet wird Zinkhexacyanocobaltat(III).

Die erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthalten einen organischen Komplexliganden b), da dieser z.B. die katalytische Aktivität erhöht. Geeignete organische Komplexliganden sind im Prinzip bekannt und ausführlich in dem zuvor angegebenen Stand der Technik beschrieben (siehe z.B. Spalte 6, Zeilen 9 - 65 in US 5 158 922). Der Komplexligand wird entweder während der Katalysatorpräparation zugegeben oder unmittelbar nach der Ausfällung des Katalysators. Gewöhnlich wird der Komplexligand im Überschuß eingesetzt. Bevorzugte Komplexliganden sind wasserlösliche, organische Verbindungen mit Heteroatomen, die mit der Doppelmetallcyanid-Verbindung Komplexe bilden können. Geeignete organische Komplexliganden sind z.B. Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Ester, Amide, Harnstoffe, Nitrile, Sulfide und deren Mischungen. Bevorzugte organische Komplexliganden sind wasserlösliche aliphatische Alkohole, wie z.B. Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, iso-Butanol, sek.-Butanol und tert.-Butanol. Besonders bevorzugt ist tert.-Butanol.

Die erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthalten die Doppelmetallcyanid-Verbindungen in Mengen von 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Menge des fertigen Katalysators, und die organischen Komplexliganden in Mengen von 1 bis 30, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, wiederum bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators.

Die erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthalten 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators, eines Ethylenoxid-Polyethers mit zahlen-

mittlerem Molekulargewicht größer als 500. Bevorzugte Katalysatoren enthalten 10 bis 60 Gew.-% des Ethylenoxid-Polyethers.

5 Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeignete Ethylenoxid-Polyether sind höhermolekulare Substanzen mit dem charakteristischen Strukturmerkmal der Oxyethylengruppe $-O-CH_2-CH_2-$ als wiederkehrende Einheit in der Kette. Sie werden in der Regel durch ringöffnende Polymerisation von Ethylenoxid (Oxiran) mit Katalysatoren wie beispielsweise Lewis-Säuren (z.B. Bortrifluorid, Zinntetrachlorid, Zinkdichlorid), Alkylzink- oder Alkylaluminium-Verbindungen, 10 Strontium- oder Calciumcarbonat, Calciumamid, Calciumamidalkoxid, Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxiden, Alkanolaten oder Phenolaten erhalten.

Methoden zur Herstellung von Ethylenoxid-Polyethern sind allgemein gut bekannt und beispielsweise ausführlich beschrieben in "Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie", Band 14/2, Makromolekulare Stoffe, 4. Auflage, 1963, S. 425 - 453, "Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie", Band E20, Makromolekulare Stoffe, 4. Auflage, 1987, S. 1367 - 1368 und "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 6, 2nd Edition, 1987, S. 225 - 230 und 234 - 254. 15

20 Die Ethylenoxid-Polyether können beliebige Endgruppen besitzen, insbesondere Hydroxy-, Amino-, Ester-, Säure-, Säureamid-, oder Ether-Endgruppen, bevorzugt Hydroxy-, Ester-, oder Ether-Endgruppen.

Bevorzugt eingesetzt werden Hydroxy-Endgruppen aufweisende Ethylenoxid-Polyether mit Hydroxyfunktionalitäten von 1 bis 8, besonders bevorzugt von 1 bis 3, und zahlenmittleren Molekulargewichten zwischen 500 und 10^7 , besonders bevorzugt zwischen 500 und $5 \cdot 10^4$. Sie werden in der Regel durch Ringöffnungspolymerisation von Ethylenoxid in Gegenwart entsprechender aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen erhalten. 25

30

Außer Ethylenoxid-Homopolymeren können auch Blockcopolymere eingesetzt werden, in denen Blöcke aus Polyvinyl-Verbindungen (z.B. Polystyrol, Poly(α -methylstyrol), Polymethylmethacrylat, Polybutylmethacrylat) verknüpft sind mit Polyethylenoxid-Blöcken mit zahlenmittlerem Molekulargewicht größer als 500.

5

Es können auch beliebige Mischungen der vorgenannten Ethylenoxid-Polyether eingesetzt werden.

10

Die Analyse der Katalysatorzusammensetzung erfolgt üblicherweise mittels Elementaranalyse, Thermogravimetrie und extraktiver Entfernung des Ethylenoxid-Polyetheranteils mit anschließender gravimetrischer Bestimmung.

15

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können kristallin, teilkristallin oder amorph sein. Die Analyse der Kristallinität erfolgt üblicherweise durch Pulverröntgendiffraktometrie.

20

Die Herstellung der erfindungsgemäßen, verbesserten DMC-Katalysatoren erfolgt üblicherweise in wässriger Lösung durch Umsetzung von Metallsalz (im Überschuß) und Metallcyanidsalz in Gegenwart des organischen Komplexligenanden und des Ethylenoxid-Polyethers.

25

Bevorzugt werden dabei zunächst die wässrigen Lösungen des Metallsalzes (z.B. Zinkchlorid, eingesetzt im stöchiometrischen Überschuß (mindestens 50 % bezogen auf das Metallcyanidsalz)) und des Metallcyanidsalzes (z.B. Kaliumhexacyanocobaltat) in Gegenwart des organischen Komplexligenanden (z.B. tert.-Butanol) umgesetzt, wobei sich eine Suspension bildet, die die Doppelmetallcyanid-Verbindung (z.B. Zinkhexacyanocobaltat), überschüssiges Metallsalz, Wasser und den organischen Komplexligenanden enthält.

30

Der organische Komplexligand kann dabei entweder in einer oder in beiden wässrigen Lösungen vorhanden sein, oder er wird der Suspension unmittelbar nach

Ausfällung der Doppelmetallcyanid-Verbindung zugegeben. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die wässrigen Lösungen und den organischen Komplexligenanden unter starkem Rühren zu vermischen.

- 5 Die gebildete Suspension wird anschließend mit dem Ethylenoxid-Polyether behandelt. Der Ethylenoxid-Polyether wird dabei bevorzugt in einer Mischung mit Wasser und organischem Komplexligenanden eingesetzt.

- 10 Die Isolierung des den Ethylenoxid-Polyether enthaltenen Katalysators aus der Suspension erfolgt durch bekannte Techniken, wie z.B. Zentrifugation oder Filtration.

- 15 Zur Steigerung der Aktivität des Katalysators ist es vorteilhaft, den isolierten Katalysator anschließend mit einer wässrigen Lösung des organischen Komplexligenanden zu waschen (z.B. durch Resuspendieren und anschließende erneute Isolierung durch Filtration oder Zentrifugation). Auf diese Weise können zum Beispiel wasserlösliche Nebenprodukte, wie Kaliumchlorid, die die Polyadditionsreaktion negativ beeinflussen, aus dem erfindungsgemäßen Katalysator entfernt werden.

- 20 Bevorzugt liegt die Menge des organischen Komplexligenanden in der wässrigen Waschlösung zwischen 40 und 80 Gew.-%. Weiterhin ist es vorteilhaft, der wässrigen Waschlösung etwas Ethylenoxid-Polyether, bevorzugt im Bereich zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, zuzufügen.

- 25 Außerdem ist es vorteilhaft, den Katalysator mehr als einmal zu waschen. Hierzu kann z.B. der erste Waschvorgang wiederholt werden. Bevorzugt ist es aber, für weitere Waschvorgänge nichtwässrige Lösungen zu verwenden, z.B. eine Mischung aus organischem Komplexligenanden und Ethylenoxid-Polyether.

Der gewaschene Katalysator wird abschließend, gegebenenfalls nach Pulverisierung, bei Temperaturen von 20 bis 100°C und bei Drücken von 0,1 mbar bis Normaldruck (1013 mbar) getrocknet.

- 5 Ein weiterer Gegenstand ist die Verwendung der erfindungsgemäßen, verbesserten DMC-Katalysatoren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.

10 Als Alkylenoxide kommen bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid sowie deren Mischungen zum Einsatz. Der Aufbau der Polyetherketten durch Alkoxylierung kann z.B. nur mit einem monomeren Epoxid durchgeführt werden oder aber auch statistisch oder blockweise mit 2 oder 3 unterschiedlichen monomeren Epoxiden erfolgen. Näheres ist "Ullmanns Encyclopädie der industriellen Chemie", englisch-sprachige Ausgabe, 1992, Band A21, Seiten 670 - 671, zu entnehmen.

15 Als aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen werden Verbindungen mit Molekulargewichten von 18 bis 2000 und 1 bis 8 Hydroxylgruppen eingesetzt. Beispielsweise werden genannt: Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, Hexamethylenglykol, Bisphenol A, 20 Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit, Rohrzucker, abgebaute Stärke und Wasser.

Vorteilhafterweise werden solche aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen eingesetzt, die z.B. durch konventionelle Alkalikatalyse aus den zuvor ge-
25 nannten niedermolekularen Startern hergestellt wurden und oligomere Alkoxyierungsprodukte darstellen mit Molekulargewichten von 200 bis 2000.

Die durch die erfindungsgemäßen Katalysatoren katalysierte Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen erfolgt
30 im allgemeinen bei Temperaturen von 20 bis 200°C, bevorzugt im Bereich von 40 bis 180°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 50 bis 150°C. Die Reaktion

kann bei Gesamtdrücken von 0,001 bis 20 bar durchgeführt werden. Die Polyaddition kann in Substanz oder einem inerten, organischen Lösungsmittel, wie Toluol und/oder THF, durchgeführt werden. Die Menge an Lösungsmittel beträgt üblicherweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols.

Die Katalysatorkonzentration wird so gewählt, daß unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine gute Beherrschung der Polyadditionsreaktion möglich ist. Die Katalysatorkonzentration liegt im allgemeinen im Bereich von 0,0005 Gew.-% bis 1 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,001 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols.

Die Reaktionszeiten für die Polyaddition liegen im Bereich von wenigen Minuten bis zu mehreren Tagen.

Die Molekulargewichte der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyetherpolyole liegen im Bereich von 500 bis 100000 g/mol, bevorzugt im Bereich von 1000 bis 50000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 2000 bis 20000 g/mol.

Die Polyaddition kann kontinuierlich, in einem Batch- oder im Semibatchverfahren durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren benötigen im allgemeinen eine Induktionszeit von einigen Minuten bis zu mehreren Stunden.

Mit Hilfe der neuen erfindungsgemäßen Katalysatoren werden die Induktionszeiten bei der Polyetherpolyol-Herstellung im Vergleich zu den bislang bekannten DMC-Katalysatoren im allgemeinen verkürzt.

Aufgrund wesentlich erhöhter katalytischer Aktivität werden die Alkoxylierungszeiten beim Einsatz der neuen erfindungsgemäßen Katalysatoren im Vergleich zu bislang bekannten hochaktiven DMC-Katalysatoren stark reduziert.

- 5 Dies führt beispielsweise zu einer Verkürzung der Gesamtreaktionszeiten (Summe aus Induktions- und Alkoxylierungszeiten) um etwa 25 - 60 % im Vergleich zu den in US 5 482 908, US 5 536 883 und EP 700 949 beschriebenen DMC-Katalysatoren (siehe Beispiele 7 - 10 und Vergleichsbeispiel 11).
- 10 Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können wegen ihrer deutlich erhöhten Aktivität problemlos in so niedrigen Konzentrationen eingesetzt werden (15 ppm und weniger, siehe Beispiele 7 - 10), daß generell für den Einsatz in Polyurethan-Anwendungen auf eine Entfernung des Katalysators aus dem Polyol verzichtet werden kann, ohne daß die Produktqualitäten nachteilig beeinflusst werden.

15

Beispiele

Katalysatorpräparation

5 Beispiel 1

Herstellung eines DMC-Katalysators mit Einsatz eines Polyethylenglykols mit zahlenmittlerem Molekulargewicht 2000 (Katalysator A).

- 10 Zu einer Lösung aus 4 g (12 mMol) Kaliumhexacyanocobaltat in 70 ml destilliertem Wasser gibt man unter starkem Rühren (24000 U/min) eine Lösung aus 12,5 g (91,5 mMol) Zinkchlorid in 20 ml destilliertem Wasser. Unmittelbar danach wird eine Mischung aus 50 g tert.-Butanol und 50 g destilliertem Wasser zur gebildeten Suspension gegeben und anschließend 10 min stark gerührt (24000 U/min). Dann wird
- 15 eine Mischung aus 1 g eines Polyethylenglykols mit zahlenmittlerem Molekulargewicht 2000, 1 g tert.-Butanol und 100 g destilliertem Wasser zugegeben und 3 min gerührt (1000 U/min). Der Feststoff wird durch eine Filtration isoliert, dann 10 min mit einer Mischung aus 70 g tert.-Butanol, 30 g destilliertem Wasser und 1 g des obigen Polyethylenglykols gerührt (10000 U/min) und erneut filtriert. Abschließend
- 20 wird noch einmal 10 min mit einer Mischung aus 100 g tert.-Butanol und 0,5 g des obigen Polyethylenglykols gerührt (10000 U/min). Nach Filtration wird der Katalysator bei 50°C und Normaldruck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 5,97 g

25

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 10,0 %, Zink = 22,0 %, tert.-Butanol = 4,2 %, Ethylenoxid-

Polyether = 41,1 %

Beispiel 2

5 Herstellung eines DMC-Katalysators mit Einsatz eines auf Stearylalkohol gestarteten Ethylenoxid-Polyethers mit zahlenmittlerem Molekulargewicht 2470 (Katalysator B).

Wie Beispiel 1, jedoch mit:

10 Einsatz eines auf Stearylalkohol gestarteten Ethylenoxid-Polyethers mit zahlenmittlerem Molekulargewicht 2470 anstelle des Ethylenoxid-Polyethers aus Beispiel 1.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 6,06 g

15 Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:
Cobalt = 9,1 %, Zink = 21,0 %, tert.-Butanol = 3,9 %, Ethylenoxid-Polyether = 31,0 %

Beispiel 3

20

Herstellung eines DMC-Katalysators mit Einsatz von auf Fettalkoholgemisch (C_{12-18}) gestarteten Ethylenoxid-Polyethers mit zahlenmittlerem Molekulargewicht 720 (Katalysator C).

25 Wie Beispiel 1, jedoch mit:

Einsatz von auf Fettalkoholgemisch (C_{12-18}) gestarteten Ethylenoxid-Polyethers mit zahlenmittlerem Molekulargewicht 720 anstelle des Ethylenoxid-Polyethers aus Beispiel 1.

30

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 5,40 g

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 10,7 %, Zink = 24,1 %, tert.-Butanol = 4,8 %, Ethylenoxid-

Polyether = 29,3 %

5

Beispiel 4

Herstellung eines DMC-Katalysators mit Einsatz eines Polystyrol-Polyethylenoxid-AB-Blockcopolymers (zahlenmittleres Molekulargewicht des Polystyrol- und Polyethylenoxid-Segmentes jeweils 1000) (Katalysator D).

10

Wie Beispiel 1, jedoch mit:

Einsatz eines Polystyrol-Polyethylenoxid-AB-Blockcopolymers (zahlenmittleres Molekulargewicht des Polystyrol- und Polyethylenoxid-Segmentes jeweils 1000; Fa. Th. Goldschmidt AG) anstelle des Ethylenoxid-Polyethers aus Beispiel 1.

15

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 6,36 g

20

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 9,1 %, Zink = 20,4 %, tert.-Butanol = 4,6 %, Ethylenoxid-

Polyether = 27,5 %

Vergleichsbeispiel 5

25

Herstellung eines DMC-Katalysators mit Einsatz eines Polypropylenglykols mit zahlenmittlerem Molekulargewicht 2000 (Katalysator E, Synthese gemäß EP 700 949).

30

Eine Lösung von 12,5 g (91,5 mMol) Zinkchlorid in 20 ml destilliertem Wasser gibt man unter starkem Rühren (24000 U/min) zu einer Lösung von 4 g (12 mMol)

Kaliumhexacyanocobaltat in 70 ml destilliertem Wasser. Sofort danach wird eine Mischung aus 50 g tert.-Butanol und 50 g destilliertem Wasser zur gebildeten Suspension gegeben und anschließend 10 min stark gerührt (24000 U/min). Dann wird eine Mischung aus 1 g eines Polypropylenglykols mit zahlenmittlerem Molekulargewicht 2000, 1 g tert.-Butanol und 100 g destilliertem Wasser zugegeben und 3 min gerührt (1000 U/min). Der Feststoff wird durch eine Filtration isoliert, dann 10 min mit einer Mischung aus 70 g tert.-Butanol, 30 g destilliertem Wasser und 1 g des obigen Polypropylenglykols gerührt (10000 U/min) und erneut filtriert. Abschließend wird noch einmal 10 min mit einer Mischung aus 100 g tert.-Butanol und 0,5 g des obigen Polypropylenglykols gerührt (10000 U/min). Nach Filtration wird der Katalysator bei 50°C und Normaldruck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 6,23 g

Elementaranalyse und Thermogravimetrische Analyse:

Cobalt = 11,6 %, Zink = 24,6 %, tert.-Butanol = 3,0 %, Polypropylenglykol = 25,8 %

Vergleichsbeispiel 6

Herstellung eines DMC-Katalysators mit Einsatz eines Polyethylenglykols mit zahlenmittlerem Molekulargewicht 300 (Katalysator F).

Wie Beispiel 1, jedoch mit:

Einsatz eines Polyethylenglykols mit zahlenmittlerem Molekulargewicht 300 (Fa. Aldrich) anstelle des Ethylenoxid-Polyethers aus Beispiel 1.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 5,63 g

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 10,0 %, Zink = 24,0 %, tert.-Butanol = 3,8 %, Ethylenoxid-

Polyether = 32,3 %

5 Herstellung von Polyetherpolyolen

Allgemeine Durchführung

10 In einem 500 ml Druckreaktor werden 50 g Polypropylenglykol-Starter (Molekulargewicht = 1000 g/mol) und 3 mg Katalysator (15 ppm, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyols) unter Schutzgas (Argon) vorgelegt und unter Rühren auf 105°C aufgeheizt. Anschließend wird Propylenoxid (ca. 5 g) auf einmal zudosiert, bis der Gesamtdruck auf 2,5 bar angestiegen ist. Weiteres Propylenoxid wird erst
15 dann wieder zudosiert, wenn ein beschleunigter Druckabfall im Reaktor beobachtet wird. Dieser beschleunigte Druckabfall zeigt an, daß der Katalysator aktiviert ist. Anschließend wird das restliche Propylenoxid (145 g) kontinuierlich bei einem konstanten Gesamtdruck von 2,5 bar zudosiert. Nach vollständiger Propylenoxid-Dosierung und 5 Stunden Nachreaktionszeit bei 105°C werden flüchtige Anteile bei 90°C (1 mbar) abdestilliert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

20

Die erhaltenen Polyetherpolyole wurden durch Ermittlung der OH-Zahlen, der Doppelbindungsgehalte und der Viskositäten charakterisiert.

25 Der Reaktionsverlauf wurde anhand von Zeit-Umsatz-Kurven (Propylenoxid-Verbrauch [g] vs. Reaktionszeit [min] verfolgt.

Die Induktionszeiten wurden aus dem Schnittpunkt der Tangente an den steilsten Punkt der Zeit-Umsatz-Kurve mit der verlängerten Basislinie der Kurve bestimmt.

Die für die Katalysatoraktivität maßgeblichen Propoxylierungszeiten entsprechen dem Zeitraum zwischen Katalysatoraktivierung (Ende der Induktionsperiode) und dem Ende der Propylenoxid-Dosierung.

- 5 Die Gesamtreaktionszeit ist die Summe aus Induktions- und Propoxylierungszeit.

Beispiel 7

Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator A (15 ppm)

10

Gesamtreaktionszeit:		395 min
Polyetherpolyol:	OH-Zahl (mg KOH/g):	29,8
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg):	11
	Viskosität 25°C (mPas):	935

15

Beispiel 8

Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator B (15 ppm)

20

Gesamtreaktionszeit:		475 min
Polyetherpolyol:	OH-Zahl (mg KOH/g):	29,2
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg):	8
	Viskosität 25°C (mPas):	944

25

Beispiel 9

Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator C (15 ppm)

30

Gesamtreaktionszeit:		655 min
Polyetherpolyol:	OH-Zahl (mg KOH/g):	29,8

Doppelbindungsgehalt (mMol/kg):	7
Viskosität 25°C (mPas):	950

Beispiel 10

5

Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator D (15 ppm)

Gesamtreaktionszeit:	595 min
Polyetherpolyol: OH-Zahl (mg KOH/g):	29,3
10 Doppelbindungsgehalt (mMol/kg):	10
Viskosität 25°C (mPas):	958

Beispiele 7 - 10 zeigen, daß die neuen, erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren aufgrund ihrer außerordentlich hohen Aktivität bei der Polyetherpolyol-Herstellung in so geringen Konzentrationen eingesetzt werden können, daß auf eine Abtrennung des Katalysators aus dem Polyol verzichtet werden kann.

15

Vergleichsbeispiel 11

20 Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator E (15 ppm)

Gesamtreaktionszeit:	895 min
Polyetherpolyol: OH-Zahl (mg KOH/g):	29,8
Doppelbindungsgehalt (mMol/kg):	6
25 Viskosität 25°C (mPas):	955

Ein Vergleich zwischen dem Beispiel 7 und Vergleichsbeispiel 11 zeigt, daß die neuen, erfindungsgemäßen, einen organischen Komplexliganden (tert.-Butanol) und ein Polyethylenglykol enthaltenden DMC-Katalysatoren wesentlich aktiver sind als bislang bekannte, hochaktive DMC-Katalysatoren, die einen organischen Komplex-

30

liganden (tert.-Butanol) und ein Polypropylenglykol (mit gleichem zahlenmittlerem

Molekulargewicht wie das in den erfindungsgemäßen Katalysatoren eingesetzte Polyethylenglykol) enthalten. Die Polyetherpolyol-Herstellung mit den neuen, erfindungsgemäßen Katalysatoren ist deshalb in deutlich verkürzten Gesamtreaktionszeiten möglich.

5

Vergleichsbeispiel 12

Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator F (15 ppm)

10 Gesamtreaktionszeit: > 900 min
(Katalysatordeaktivierung im Verlaufe der Reaktion)

15 Vergleichsbeispiel 12 zeigt, daß die aus US 5 627 120 und WO 97/40086 bekannten DMC-Katalysatoren, die neben der Doppelmetallcyanidverbindung und dem organischen Komplexliganden ein Polyethylenglykol mit zahlenmittlerem Molekulargewicht kleiner als 500 enthalten, wesentlich weniger aktiv sind als die erfindungsgemäßen Katalysatoren. Die Polyetherpolyol-Herstellung ist deshalb nur mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren auch bei sehr niedrigen Konzentrationen (15 ppm) möglich.

Patentansprüche

1. Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren, enthaltend
 - 5 a) eine Doppelmetallcyanid-Verbindung

sowie
 - b) einen organischen Komplexliganden,
10

dadurch gekennzeichnet, daß sie 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators, eines Ethylenoxid-Polyethers mit zahlenmittlerem Molekulargewicht größer als 500 enthalten.
- 15 2. DMC-Katalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelmetallcyanid-Verbindung Zinkhexacyanocobaltat(III) ist.
3. DMC-Katalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Komplexligand tert.-Butanol ist.
20
4. DMC-Katalysatoren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 10 bis 60 Gew.-% eines Ethylenoxid-Polyethers mit zahlenmittlerem Molekulargewicht größer als 500 enthalten.
- 25 5. DMC-Katalysatoren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie Hydroxy-Endgruppen aufweisende Ethylenoxid-Polyether mit Hydroxy-Funktionalitäten von 1 bis 8 mit zahlenmittleren Molekulargewichten zwischen 500 und 10^7 enthalten.

6. DMC-Katalysatoren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie Ethylenoxid-Polyether mit Hydroxy-Funktionalitäten von 1 bis 3 mit zahlenmittleren Molekulargewichten zwischen 500 und $5 \cdot 10^4$ enthalten.
- 5 7. DMC-Katalysatoren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie Blockcopolymere enthalten, in denen Blöcke aus Polyvinyl-Verbindungen verknüpft sind mit Polyethylenoxid-Blöcken mit zahlenmittleren Molekulargewichten größer als 500.
- 10 8. Verfahren zur Herstellung der DMC-Katalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in wäßriger Lösung Metallsalze im Überschuß mit Metallcyanidsalzen in Gegenwart des organischen Komplexliganden und des Ethylenoxid-Polyethers umsetzt, den erhaltenen Katalysator isoliert, wäscht und anschließend trocknet.
- 15 9. Verwendung des DMC-Katalysators nach Anspruch 1 zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/01203

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01J27/26 B01J31/06 C08G65/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 627 120 A (LE-KHAC BI) 6 May 1997 cited in the application ---	
A	EP 0 761 708 A (ARCO CHEM TECH) 12 March 1997 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 June 1999

Date of mailing of the international search report

14/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schwaller, J-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/01203

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5627120 A	06-05-1997	AU 2384997 A	12-11-1997
		CA 2252398 A	30-10-1997
		WO 9740086 A	30-10-1997
		EP 0894108 A	03-02-1999
		US 5789626 A	04-08-1998
<hr/>			
EP 0761708 A	12-03-1997	US 5545601 A	13-08-1996
		AU 698686 B	05-11-1998
		AU 6192096 A	27-02-1997
		BR 9603474 A	12-05-1998
		CA 2183695 A	23-02-1997
		CN 1145373 A	19-03-1997
		HU 9602308 A	28-05-1997
		JP 9059373 A	04-03-1997
		SG 54360 A	16-11-1998
		US 5637673 A	10-06-1997
<hr/>			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01203

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 B01J27/26 B01J31/06 C08G65/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01J C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 627 120 A (LE-KHAC BI) 6. Mai 1997 in der Anmeldung erwähnt	
A	EP 0 761 708 A (ARCO CHEM TECH) 12. März 1997	

☐

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Juni 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/06/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schwaller, J-M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01203

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5627120 A	06-05-1997	AU 2384997 A	12-11-1997
		CA 2252398 A	30-10-1997
		WO 9740086 A	30-10-1997
		EP 0894108 A	03-02-1999
		US 5789626 A	04-08-1998
EP 0761708 A	12-03-1997	US 5545601 A	13-08-1996
		AU 698686 B	05-11-1998
		AU 6192096 A	27-02-1997
		BR 9603474 A	12-05-1998
		CA 2183695 A	23-02-1997
		CN 1145373 A	19-03-1997
		HU 9602308 A	28-05-1997
		JP 9059373 A	04-03-1997
		SG 54360 A	16-11-1998
		US 5637673 A	10-06-1997